

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-201989

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 09 K 11/08

識別記号

庁内整理番号  
B-7215-4H

⑭ 公開 昭和62年(1987)9月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 蛍光体の製造方法

⑯ 特 願 昭61-252037

⑰ 出 願 昭61(1986)10月24日

優先権主張 ⑱ 昭60(1985)11月7日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭60-248121

㉑ 発 明 者 矢 口 正 親 小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社小田原工場内

㉒ 発 明 者 伏 木 威 小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社小田原工場内

㉓ 出 願 人 化成オプトニクス株式会社 東京都港区芝大門2丁目12番7号

㉔ 代 理 人 弁理士 山下 稔平

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

蛍光体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 気中で浮遊又は落下状態の蛍光体原料を、該原料中の付活剤が母体に付活し得る温度で加熱し、次いで冷却することを特徴とする蛍光体の製造方法。

(2) 蛍光体原料が、蛍光体と同一組成又は加熱により実質的に蛍光体と同一の組成になる組成で造粒されている特許請求の範囲第(1)項記載の蛍光体の製造方法。

(3) 蛍光体原料が、母体原料全部又は母体原料の少なくとも1種の表面に付活剤又は付活剤原料が被覆された原料を含んでいる特許請求の範囲第(1)項記載の蛍光体の製造方法。

(4) 蛍光体原料が、母体原料全部又は母体原料の少なくとも1種と付活剤又は付活剤原料の共沈物を含む特許請求の範囲第(1)項記載の蛍光体の製造方法。

(5) 加熱が、高温プラズマ中で行われる特許請求の範囲第(1)項記載の蛍光体の製造方法。

(6) 加熱が、造粒された蛍光体原料の表面が熔融する温度以上で行なわれる特許請求の範囲第(2)項記載の蛍光体の製造方法。

(7) 造粒された蛍光体原料の粒子径が0.2～200 μmの範囲である特許請求の範囲第(2)項記載の蛍光体の製造方法。

(8) 造粒された蛍光体原料に気中で加熱される前に、同一の電荷が付与されている特許請求の範囲第(2)項記載の蛍光体の製造方法。

(9) 蛍光体が酸化物系蛍光体である特許請求の範囲第(2)項記載の蛍光体の製造方法。

(10) 蛍光体原料として蛍光体を用いる特許請求の範囲第(6)項記載の蛍光体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は蛍光体の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

蛍光体は殆どの場合数 μm 乃至十数 μm の大きさ

の粒子が凝集してできた膜体の形で利用される。このため、ある蛍光体粒子から蛍光が発せられても膜外に放出されるまでにはほかの蛍光体粒子に幾度かあたり、その表面で不規則な乱反射を受ける。このため、例えば陰極線管の蛍光膜の場合、内側面から発せられる蛍光を外側面から見るために、不規則な乱反射の影響が強くて、この結果、像に“カブリ”が生じてコントラストを悪くしたり、乱反射のために視覚方向への有効な反射を妨げ、輝度低下の原因ともなる。

従って、微粒子の凝集物で構成されず且つ粒子の形状が真球に近い蛍光体で構成された膜体を得ることができれば、輝度も向上し、コントラスト、解像度も格段に改善されるし、成膜の際にも容易に緻密充填し易くなり、膜質も良好となる。

従来、蛍光体は、例えば母体となる元素を含んだ酸化物と付活剤となる元素を含んだ化合物とを充分混合し、必要に応じて融剤を添加し、所定の温度で焼成することにより得られていた。

しかしながら、この様な従来法によると、得ら

れる蛍光体が、固体-固体、固体-気体-液体等の不均一な反応により形成され、前述した様な不規則な形状の微粒子とならざるを得なかった。また、従来法によると焼成温度が高くしかも長時間を要していたため、経済的に不利であった。しかも、粉末として得る場合、粒度分布を必ずしも一様に制御することができず、一定粒度のものを得るためには、更に精密な分級操作等を要していた。

一方、特開昭52-37581号には、蛍光体原料を熔融し、この融体をノズルから噴出させて球状の蛍光体を製造することが提案されている。この方法は蛍光体原料を溶解するために、上記従来法よりも高い熔融温度と長い熔融時間を必要とし、ノズルによる噴出に多くの技術的困難さが伴う等の問題点がある。

#### 〔発明の解決すべき問題点〕

本発明は、規則的な形状、特に真球に近い形状に成形された蛍光体粒子を容易に得ることのできる蛍光体の製造方法を提供すべくなされたものである。

本発明は、また、粒子径が均一で且つ所望の粒子径を有し得る球状蛍光体を容易に得ることのできる蛍光体の製造方法を提供すべくなされたものである。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

即ち、本発明によって提供される蛍光体の製造方法は、気中で浮遊又は落下状態の蛍光体原料を、該原料中の付活剤が母体に付活し得る温度で加熱し、次いで冷却することの特徴とするものである。

#### 〔発明の具体的説明及び実施例〕

本発明で使用する前記蛍光体原料とは、蛍光体の主構成成分である母体を構成する元素を含む化合物（例えば酸化物、硫化物、リン酸塩、ハロゲン化物、酸硫化物、あるいはこれらの混合物など）、蛍光体を構成する付活剤を形成するための元素を含む化合物（例えば酸化物、硫化物、リン酸塩、ハロゲン化物、酸硫化物、あるいはこれらの混合物等）、及び必要に応じて用いられる融剤（フラックス）等の添加物などを混合し、必要に応じて成形して例えば粉粒状、塊状等の形状で得られる

ものであり、この様な原料混合物を予め前記付活剤が付活しない温度で仮焼したものでもよいしあるいは合成された蛍光体を蛍光体原料として用いてもよい。このうち、本発明においては、必要に応じて仮焼し蛍光体と同一組成あるいは近似の組成で得られる、即ち加熱により実質的に蛍光体と同一の組成になる組成の粉粒状の原料を造粒した蛍光体原料を用いるのが好ましい。造粒して得られる粒体の形状は、より好ましくは球に近い形状であり、粒子径は用途に応じて適宜調整されるが、0.2~200 $\mu$ mの範囲であることが好ましい。また加熱時間が通常極めて短かいために、この様な短かい時間内に付活剤が良好に付活されるために、以下の原料調整が推奨される。その1つに蛍光体原料に、母体原料全部又は母体原料の少なくとも1種の表面に付活剤又は付活剤元素を含む化合物が被覆されたものを用いる方法がある。この様な方法としては、例えば下記の様である。

即ち、不活剤を溶液中に溶解させ、母体表面に被覆する。これには、不活剤となりうる元素の塩

すなわち、ハライド、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、アンモニウム塩等を、水、アルコール、ケトン、エステル等の溶媒を用いて、溶解させ、母体原料をディッピング、静電コート等により被覆後、乾燥して、得られる。

但し、母体原料が、細粒子であると、凝集している場合がある。この時は、分散剤を用いて、分散後被覆すると良い。使用する分散剤としては、焼成後、残留しない有機系の分散剤（ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩等）が望ましい。

量は母体原料に対し、0.01～10重量％が望ましい。更に、乾燥後、凝集をほぐす目的で粉砕する場合があるが、せっかく被覆した賦活剤が剝離する事がある。この場合には有機系の結合剤（バインダー、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリル樹脂等）を添加するとよい。添加量は、母体原料に対して、0.005～10重量％が望ましい。

その他の方法としては、前記蛍光体原料に、母

めには、超高温雰囲気にすることを要するが、一般に酸水素炎は最高2500℃が限度と言われており、例えば高温焼成用蛍光体の場合には相当量のフラックスを存在させることが必要である。この場合フラックス量は蛍光体の母体の重量に対して最大80重量％、最低でも10重量％が必要である。

これに対し、高温プラズマが達成できる温度は、最大数百度と言われており、フラックスを使用しなくとも母体及び付活剤の反応を完結させることができるため、蛍光体合成後に洗浄等の精製工程を加えることなく高純度の蛍光体を合成することができる。

高温プラズマを発生させる方法としては、誘導結合方式のプラズマ装置が好ましく、蛍光体を浮遊又は落下せしめる容器乃至管の周囲に高周波誘導コイルを配置することにより、電極と蛍光体原料とを隔離させることができ、コンタミネーションを防止することができる。プラズマを発生させるためのガスとしては、酸素、窒素、アルゴン、

体原料全部又は母体原料の少なくとも1種と、付活剤又は付活剤元素を含む化合物の共沈物を用いる方法がある。この様な共沈物を得る方法は良く知られているが、1例を挙げれば、酸化イットリウムとユーロピウムの共沈物はイットリウムとユーロピウムの塩化物水溶液中にシュウ酸水溶液を入れ、数十度に加熱することによって得られる。

以上述べた如き原料調整をおこなうと、均一で且つ小粒子の造粒が出来、更に得られる蛍光体の輝度がより高い。特に被覆する方法は、付活剤の分布を蛍光体粒子の深さ方向に調整出来るため、励起エネルギーが低い紫外線や低速電子線等で励起する用途においてはより好ましい。

本発明においてこの様に調製される蛍光体原料を真空中で浮遊又は落下状態で加熱するための加熱源としては、従来公知の加熱手段を用いることができるが、とりわけ高温プラズマ、酸水素炎、特に高温プラズマを用いるのが高輝度で且つ透光性の高い蛍光体を得られ好ましい。

本発明方法により蛍光体を短時間で合成するた

炭酸ガス、これらの2種以上の混合ガスなどがあり、合成する蛍光体の種類に応じて適宜選択するのが好ましい。

加熱下におかれる蛍光体原料は、十分に凝集をなくした状態で供給される必要がある。凝集をなくするためには、振動ふるいを通過させる等の方法もあるが、より確実には、蛍光体原料に同じ電荷を与えて分離させるのが好ましい。

本発明方法を実施するためには、例えば第1図に示す様な装置を用いることができる。

第1図に示した装置は、蛍光体原料を落下状態で加熱するための反応管1を備え、この管の上部に高温プラズマを発生させるための高周波誘導コイル2が巻回されている。反応管1の上部には、前記プラズマ発生用のガス等の供給源であるポンプ3と接続され、ガスと共に蛍光体原料を供給するための原料チャージタンク4から、静電高圧発生器5を介して荷電された蛍光体原料が供給される。反応管1内で高温プラズマ（図中、プラズマアーク6及びプラズマフレイム6で示している）

により加熱された蛍光体原料8は、反応管1の下部に接続されたサイクロン9内に落下し、回収される。蛍光体原料を帯電させて吐出させる装置としては、例えばスタジエット、スタフルイド(フランス、サメス社製)、REPガン(米国、ランズパーク社製)、岩田静電粉体塗装機、ゲマ浮体静電塗装機(スイス、ゲマ社製)等の静電塗装装置を用いることができる。

プラズマ中へ蛍光体原料もしくは蛍光体を投入するには任意の方法を選べるが、例えばプラズマフレームの上部、フレームの側面、フレームの下部があり(あるいは強制的にフレームの内部もあるが)、原料の融点及び特性に応じて導入位置を決定する必要がある。

また目的とする蛍光体がたとえば硫化物の様な場合、反応時に雰囲気制御の必要もある。この場合、不活性ガスのキャリアーガスと同時に二硫化炭素、酸化水素の様な雰囲気形成剤を混合してやると良い。

本発明方法によって球状、透明な蛍光体として

ドミウム $[(Zn_{1-e}, Cd_e)S:Cu]$ 、但し $0 \leq e \leq 0.1$ である。以下同様である。)銀付活硫化亜鉛・カドミウム $[(Zn_{1-d}, Cd_d)S:Ag]$ 、但し、 $0.3 \leq d \leq 0.5$ である。以下同様である。)銀およびアルミニウム付活硫化亜鉛・カドミウム $[(Zn_{1-g}, Cd_g)S:Ag, Al]$ 、但し $0.3 \leq g \leq 0.5$ である。以下同様である。)およびテルビウム付活希土類酸硫化物 $[Ln_2O_2S:Tb]$ 、但しLnはY, Gd, LuおよびLaのうちの少なくとも1つである。以下同様である。なお上記 $(La_{1-x}, Y_x)_2O_2S:Tb$  蛍光体はこれに含まれる。)など、たとえば赤色発光蛍光体としては、ユーロピウム付活希土類酸硫化物 $(Ln_2O_2S:Tb)$ 、但し、LnはY, Gd, LuおよびLaのうちの少なくとも1つである。以下同様である。なお上記 $Y_2O_2S:Eu$ はこれに含まれる。)ユーロピウム付活希土類硫化物 $(Ln_2O_3:Eu)$ 、但しLnは上記と同じ定義を有する。以下同様である。なお、上記 $Y_2O_3:Eu$  蛍光体はこれに含まれる。)ユーロピウム付活希土類バナジン酸塩 $(LnVO_4:Eu)$ 、但し、Lnは上記と同じ定義を有する。以下同様である。なお上記 $YVO_4:Eu$ はこ

得られるものは、次の通りである。たとえば、青色発光蛍光体として、銀及び銀、アルミニウム付活硫化亜鉛 $(ZnS:Ag)$ 、 $(ZnS:Ag, Al, Cl)$ 、セリウム付活珪酸イットリウム $(Y_2SiO_5:Ce)$ 、ユーロピウム付活アルミン酸バリウム・マグネシウム $[(Ba, Mg)O_2-6Al_2O_3:Eu^{2+}]$ 、セリウム付活珪酸カルシウム・マグネシウム $(Ca_2MgSiO_5:Ce)$ 、銀付活硫化セレン化亜鉛 $[Zn(S, Se):Ag]$ 、銀およびアルミニウム付活硫化セレン化亜鉛 $[Zn(S, Se):Ag, Al]$ 、セリウム付活硫化ストロンチウム・ガリウム $(SrGa_2S_4:Ce)$ 、チタン付活珪酸カルシウム・マグネシウム $[(Ca, Mg)_2SiO_4:Ti]$ 、テルビウム付活酸硫化イットリウム $(Y_2O_2S:Tb)$ 、テルビウム付活酸硫化ガドリウム $(Gd_2O_2S:Tb)$ 、ユーロピウム付活磷酸ストロンチウム・バリウム $[(Sr, Ba)_3(PO_4)_2:Eu^{2+}]$ およびユーロピウム付活カルシウムクロロ硼酸塩 $(Ca_2B_5O_9Cl:Eu^{2+})$ 自己付活カルシウムタングステート $(CaWO_4)$ 、BFC、BFBなど、たとえば、緑色発光体として、マンガンおよび砒素付活珪酸亜鉛 $(Zn_2SiO_4:Mn, As)$ 、銅付活硫化亜鉛・カ

れに含まれる。)ユーロピウム付活希土類硼酸塩 $(LnBO_3:Eu)$ 、但しLnは上記と同じ定義を有する。以下同様である。)ユーロピウム付活希土類リン酸塩 $(LnPO_4:Eu)$ 、但しLnは上記と同じ定義を有する。以下同様である。)銀付活硫化亜鉛カドミウム $[(Zn_{1-f}, Cd_f)S:Ag]$ 、但しfは $0.05 \leq f \leq 0.9$ である。以下同様である。)マンガン付活リン酸亜鉛 $[Zn_3(PO_4)_2:Mn]$ およびマンガン付活硼酸カドミウム $(Cd_2B_2O_5:Mn)$ を用いた場合も上記と同様である。

以上の如く、本発明は従来周知のいずれの蛍光体にも実用出来るが、酸化物蛍光体、ケイ酸塩蛍光体、リン酸塩蛍光体、ホウ酸塩蛍光体、アルミン酸塩蛍光体、酸硫化物蛍光体等の酸化物系蛍光体がより有利に製造可能であった。

また得られる蛍光体の大きさは、投入する原料の投入量、スピード、投入位置、プラズマの大きさなどにより決定するが、蛍光体で通常要望されている粒径は非常に簡単に得ることができ、また得られた蛍光体の粒度分布巾は、非常に狭くする

ことができる。

また、合成条件にもよるが、一般に電子線よりも、紫外線(UV)による発光輝度の方が、輝度が高い。したがって、ランプ用発光体あるいは、低速線用発光体として、実用性は高い。

以下、実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。

#### 実施例 1

第1図に示した様な、発光体製造装置により各種発光体の合成を行った。

使用した静電高圧発生器は、-7kVの電圧に調整し輸送用キャリアーガスとしてN<sub>2</sub>を用いN<sub>2</sub>圧力は、3kg/cm<sup>2</sup>に、発光体の吐出量を100g/分に調整し、タフナー社製Model 58高周波プラズマトーチを用い、プラズマ発生用ガスとして、N<sub>2</sub>ガスを使用。プラズマ発生用出力として、200kWを要した。

それぞれの発光体は、それぞれ次の出発原料を用いた。Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Tbは、酸化イットリウム3モル、アルミナ5モル、酸化テルビウム0.001モル

を充分混合した原料、マンガン、ヒ素付活珪酸亜鉛(Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:MnAs)は、酸化亜鉛2モル、珪酸1モル、フッ化マンガン0.0003モル、三酸化砒素0.0001モルを混合した原料、ユーロピウム付活酸化イットリウム(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu)は、酸化イットリウム1モルと酸化ユーロピウム0.05モルを混合した原料、(Zn,Cd)S:CuAlは通常の方法で合成された10μの発光体を原料、Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Tbは通常の方法で合成された7μの発光体を原料、Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn,Asは通常の方法で合成された8μの発光体を原料、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Euは通常の方法で合成された10μの発光体を原料、Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Euは通常の方法で合成された8μの発光体を原料とした。かくして得られた発光体の形状、UV発光、透明性等を第1表に示した。

なお、第1表でいう形状比とは、得られた発光体の(最長直径)/(最短直径)で表わされる比であり、この値が1に近い程真球になる。(第2表以下同じ)

これらの発光体は、原料投入後、約5~10秒後に、下部に配置したサイクロン中に捕集された。

なお、第2図、第3図及び第4図に、それぞれかくして製造されたY<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Tb、Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn,As、及びY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu発光体の粒子構造をみるための電子顕微鏡写真(倍率1000倍)を示した。

#### 実施例 2

実施例1に於ける原料にフラックスとして、次の化合物を添加し、充分混合して、発光体を合成した。Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Tbには、塩化バリウムを1モル、Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn,Asには、酸化アンチモンを0.01モル、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Euには、リン酸リチウムを0.1モル添加し、合成した所、実施例1と同様の発光体を得られた。なお、この場合には、得られた発光体を純水で充分洗浄、乾燥を行った。

表 1

発光体の種類	形状/形状比	大きさ	分布の標準偏差	UV発光(フラックライト)	透明性
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Tb	球/1~1.1	150μm	0.2	緑	ガラス状の透明
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn,As	球/1~1.05	50μm	0.25	緑	、
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	球/1~1.1	120μm	0.25	赤	、
(Zn,Cd)S:Cu,Al	球/1~1.2	30μm	0.3	緑	、
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Tb	球/1~1.1	50μm	0.2	緑	、
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn,As	、	75μm	0.3	緑	、
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	、	60μm	0.2	赤	、
Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Eu	、	40μm	0.3	赤	、

## 実施例 3

実施例 1 と同一のプラズマ発生装置を加熱手段とし、以下の原料を用いて蛍光体を製造した。

それぞれの蛍光体は、それぞれ次の出発原料を用いた。 $Y_3Al_5O_{12}:Tb$  は、塩化テルビウム 0.002 モルを、イオン交換水 1000 ml に溶解し、その中に、酸化イットリウム 3 モル、アルミナ 5 モルを分散させ、更に、分散剤として、ポリアクリル酸アンモニウムの 40 vol% 溶液を固形分に対して 0.5 wt% 添加し、さらにポリビニルアルコールの 10 % 溶液を固形分に対して 0.01 wt% 添加し、充分混合後、蒸発乾固した。この乾燥物を 500 メッシュ篩通過分を得た。

マンガン、ヒ素付活珪酸亜鉛 ( $Zn_2SiO_4:MnAs$ ) は、塩化マンガン 0.0003 モルを 500 ml エチルアルコール中に溶解させ、酸化亜鉛 2 モル、珪酸 1 モル、三酸化砒素 0.0001 モルを投入し分散剤として前述のポリアクリル酸アンモニウム塩を 0.8 wt% 添加し、充分混合後、蒸発乾固し、500 メッシュ篩通過分を得た。

ユーロピウム付活酸化イットリウム ( $Y_2O_3:Eu$ ) は、硝酸ユーロピウム 0.1 モルを、メチルアルコール 100 ml に溶解させ、これを酸化イットリウム 1 モル中に添加しながら混合し、パサパサの原料とした後、乾燥し 500 メッシュ篩通過分を得た。

かくして、得られた蛍光体の形状、UV 発光透明性等を第 2 表に示した。

## 実施例 4

塩化ユーロピウム 0.05 モルと塩化イットリウム 1 モル水溶液に、シュウ酸 0.6 モル水溶液を混合し、50℃ に加熱し、共沈を作製し実施例 3 と同様に蛍光体を作製した。

このユーロピウム付活酸化イットリウム ( $Y_2O_3:Eu$ ) は、実施例 3 と同様に透明で球状の蛍光体を得られた。

表 2

蛍光体の種類	形状/形状比	大きさ	分布の標準偏差	UV 発光 (フラット)	注
$Y_3Al_5O_{12}:Tb$	球/1~1.1	10 $\mu m$	0.2	緑	ガラス状の透明
$Zn_2SiO_4:Mn,As$	球/1~1.05	5 $\mu m$	0.25	緑	'
$Y_2O_3:Eu$	球/1~1.1	5 $\mu m$	0.25	赤	'

## 〔発明の効果〕

本発明によれば、規則的な形状、特に真球に近い形状を有し、また粒子径が均一で且つ所望の粒子径を有し得る蛍光体を製造することができる。また、この様に規則的な形状とすることにより例えば蛍光膜を構成した場合に、良好な輝度やコントラストを発現せしめることができる。

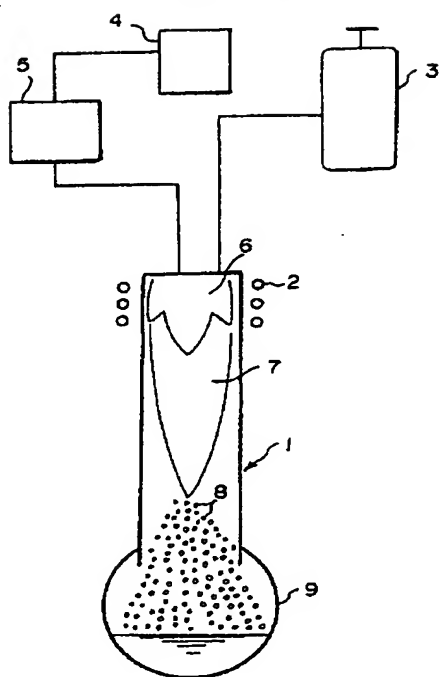
## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明方法を実施するために用いる蛍光体製造装置の 1 例を示した模式図である。

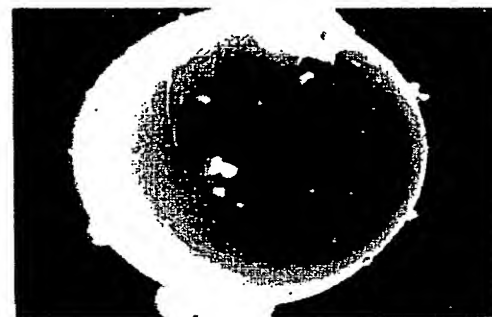
第 2 図、第 3 図及び第 4 図はそれぞれ、実施例において本発明方法により製造した  $Y_3Al_5O_{12}:Tb$  蛍光体、 $Zn_2SiO_4:Mn,As$  及び  $Y_2O_3:Eu$  蛍光体の粒子構造を示した電子顕微鏡写真である。

1 … 反応管、2 … 高周波誘導コイル、3 … ガスポンプ、4 … 原料チャージタンク、5 … 静電高圧発生器、6 … プラズマアーク、7 … プラズマフレーム、9 … サイクロン。

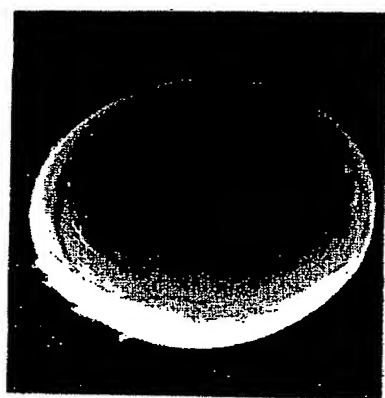
第 1 図



第 4 図



第 2 図



第 3 図

